



#7

Patent
Attorney's Docket No. 003277-025

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)
Teuvo MAUNULA) Group Art Unit: Unassigned
Application No.: 09/897,453) Examiner: Unassigned
Filed: July 3, 2001)
For: SYSTEM AND METHOD FOR)
PURIFYING EXHAUST GASES)

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Finnish Patent Application No. 20001608
Filed: July 5, 2000

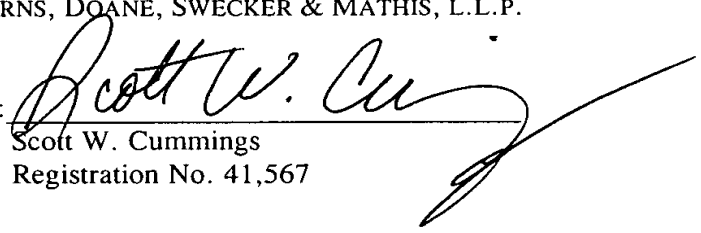
In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: October 26, 2001

By:


Scott W. Cummings
Registration No. 41,567

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
NATIONAL BOARD OF PATENTS AND REGISTRATION

Helsinki 2.7.2001

ETUOIKEUSTODISTUS
PRIORITY DOCUMENT



Hakija
Applicant

Kemira Metalkat Oy
Helsinki

Patenttihakemus nro
Patent application no

20001608

Tekemispäivä
Filing date

05.07.2000

Kansainvälinen luokka
International class

F01N

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Järjestelmä ja menetelmä pakokaasujen puhdistamiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.


Pirjo Käila
Tutkimussihteeri

Maksu 300,- mk
Fee 300,- FIM

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500 Telefax: 09 6939 5328
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500 Telefax: + 358 9 6939 5328
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Järjestelmä ja menetelmä pakokaasujen puhdistamiseksi - System och förfarande för rening av avgaser

5 Tämän keksinnön kohteena on järjestelmä ja menetelmä moottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi heterogeenisissä olosuhteissa.

Laihaseosmoottoria ($\lambda > 1$, happea ylimäärin) on käytetty alun perin kaikissa ras-
kaissa ajoneuvoissa (kuorma-autot, veturit, laivat) ja voimalaitoksissa, koska sillä
voidaan tuottaa liikkumiseen tarvittava energia selvästi suuremmalla hyötysuhteella
kuin esim. bensiinimoottorilla, joka on ollut pienissä, tehoa vaativissa moottoreissa
10 paras ratkaisu. Fossiilisten polttoaineiden rajallisuus, CO₂-päästötavoitteet ja polt-
toaineiden kohoavat hinnat ovat myös ohjanneet moottorivalmistajien kehitystä.
Viimeaikoina on tullut markkinoille uusia polttoaineen suoraan ruiskutukseen perus-
tuvia diesel- ja bensiinimoottorityyppejä, jotka ovat kilpailukykyisiä tehokkuudel-
taan ja ajo-ominaisuuksiltaan tavanomaisiin stökiometrisissä tai rikkaissa ($\lambda \leq 1$,
15 happea stökiometrisesti tai alimäärin) palamisolosuhteissa bensiiniä käyttäviin
henkilöautoihin verrattuna. Perinteisesti dieselmoottoreiden partikkelipäästöt ovat
olleet korkeammat kuin bensiiniautojen vastaavat päästöt, mutta nykyisten dieselau-
tojen raakaemissiot on saatu moottoriteknisin keinoin jo hyvin alhaisiksi. Uusien
dieselmoottorien (TDI, HDI) raakaemissiossa on selvästi alhaisemmat hiilivety-
20 (HC), häkä- (CO) ja NO_x-pitoisuudet kuin bensiiniautossa. Päästörajat tiukentuvat
etukäteen annetun aikataulun mukaan, jossa partikkelien ja NO_x:n määrät tulee
puolittaa siirryttäessä nykytasosta vuoteen 2005 mennessä: partikkeliraja 0,025 g/km
ja NO_x 0,25 g/km. Ajosykliä painottavat henkilöautoilla kaupunkiajoa ja kuorma-
autoilla maantieajoa johtuen niiden tyypillisestä käytöstä. Linja-autoille on käytetty
25 myös enemmän kaupunkiajoa simuloivia ajosyklejä.

Kaasumaiset päästöt (HC, CO) puhdistuvat helposti yli 70 %:n konversiolla hyvä-
ssä, yleensä Pt:aa tai Pd:a sisältävässä hapetuskatalyytissä, joskin pakokaasujen läm-
pötila laskee moottorin hyötysuhteen parantuessa. Tästä syystä katalyytit asennetaan
usein mahdollisimman lähelle moottoria (CC = Closed Coupled) tavanomaisen ko-
rin alle asennuksen sijasta (UF = Under Floor). Lämpötilaero eri asemissa voi olla
30 yli 30-50 °C. Henkilöautoissa pakokaasun lämpötila välittömästi dieselmoottorin
jälkeen on tavallisesti 150-250 °C kaupunki- ja 250-350 °C maantieajossa. Lämpö-
tila- ja tilasyistä asennetaan joskus pieni nk. starttikatalyytti CC-asemaan ja suurem-
pi pääkatalyytti UF-asemaan.

Nykyisissä henkilö- ja kuorma-autokohteissa tarvitaan vähennystä etenkin NO_x - ja partikkelipäästöihin, joita on vaikea poistaa tavanomaisilla katalyyteillä. Partikkeleista voidaan hapettaa kaasumaiset adsorboivat hiilivedyt, mutta kiinteät noki ja epäorgaaniset yhdisteet eivät juuri reagoi katalyytissä. 3-toimikatalyytissä HC, CO ja NO_x reagoivat yhtä aikaa haitattomiksi yhdisteiksi, mutta sellaisen katalyytin käyttö vaatii stökiometrisiä olosuhteita ja paluuta perinteiseen bensiinimoottoriin. Koska dieselmoottorin toimintaperiaate ja polttoaine poikkeavat bensiinimoottorista, sitä ei voida käyttää jatkuvasti stökiometrisenä tai rikkaalla. Suoraruiskutusta ja ylimäärin happea käyttävien bensiinimoottoreiden yleistyessä bensiini- ja dieselmoottoreiden päästöjen koostumus lähestyy toisiaan. Itseasiassa laihaseosbensinipakokaasuissa on huomattavasti suuremmat nokipäästöt kuin tavanomaisissa bensiinimoottoreissa. Kuten päästöille myös polttoaineen ja moottorin laadulle tulee tiukentuvia rajoituksia Euroopassa, Yhdysvalloissa ja Japanissa. Tämä tarkoittaa esimerkiksi sitä, että Euroopassa bensiinin ja dieselin rikkipitoisuusraja on sama 50 ppm vuoden 2005 jälkeen. Muut maat seuraavat säännöksissä hitaammalla aikataululla perässä.

Typen oksidien pelkistymistä katalyytissä on edistetty käyttämällä polttoaine- tai pelkistininjektiota pakoputkistoon tai sylinteriin, mutta selektiivisyys (20-30 % NO_x -konversio) ja katalyyttien kestävyys ovat liian huonoja.

Noen suodattamiseen ja polttamiseen dieselpakokaasuissa on kehitetty erilaisia suodattimia ja vaihtoehtoja niiden regenerointiin: liekki- ja sähkölämmitys ja katalyyttiä sisältävät lisäaineet polttoaineen joukossa tai partikkeliloukussa. Partikkeli-erottimet on regeneroitava kertyneistä partikkeleista säännöllisin aikaväleillä. Noki- ja partikkelien palaminen termisesti vaatii kuitenkin ilmassa yli 600 °C:n lämpötilan. Mahdollisten epäorgaanisten yhdisteiden toivotaan menevän katalyyttijärjestelmän läpi muuttumattomina. Sulfaatit ovat peräisin poltto- ja voiteluaineen rikistä, joka hapettuu SO_2 :ksi ja SO_3 :ksi muodostaen sulfaattia katalyyttiin ja partikkeleihin. Sulfaattien muodostusta voidaan alentaa käyttämällä vähärikkistä polttoainetta tai katalyyttiä, joka hapettaa mahdollisimman vähän SO_2 :a SO_3 :ksi. Sulfaatit noen pinnalla lisäävät partikkelien massaa myös, koska ne keräävät vettä ja siihen absorboituvia yhdisteitä edelleen pintaansa.

On myös esitetty regeneroitava partikkelisuodatinmenetelmä, mutta siinä on käytettävä kahta rinnakkaista linjastoa ja hyvin monimutkaista ohjausjärjestelmää (EP 0703 352 A3).

Noen hapetukseen suodattimessa on esitetty menetelmä (CRT = Continuous Regenerated Trap), jossa edessä olevassa Pt-hapetuskatalyytissä muodostuva NO₂ hapettaa nokea sitä seuraavassa suodattimessa alhaisissa lämpötiloissa (US 4 902 487). Partikkelierottimia käytetään laajasti ja niiden rakennetta ja materiaalia kehitetään

5 kestämään vaativia autokohteita. Erotuskyky saattaa olla helposti yli 80-90 %, mutta typen oksidien suhteen ei saada aikaan juuri minkäänlaista vähennystä. Haittana on myös suuret määrät pistävän hajuista NO₂:ta, joka on lähellä päästölähdettä terveydelle haitallisempi kuin NO. On esitetty käytettäväksi urea-SCR-katalyyttiä (SCR = Selective Catalytic Reduction) Pt-hapetus-katalyytin ja partikkeliloukun jälkeen

10 (Automotive Engineering 25(2000) nr 5 s. 73-77), mutta siinä tapauksessa tarvitaan erillinen, kallis, oman säätöjärjestelmän ja ureasäiliön vaativa laitteisto, jota ei voida käyttää alle 250 °C:ssa.

Eräässä ratkaisussa on käytetty kahden kennokatalyytin järjestelmää, jossa ensimmäisen katalyytin aukkotiheys on katalyytin aukkojen tukkeentumisen estämiseksi

15 pienempi kuin jälkimmäisen katalyytin (EP 0 875 667 A2). Tällaisissa ratkaisuissa pyritään pidentämään noen viipymäaikaolosuhteissa, jossa se voi palaa, mutta arviolta partikkeleista voidaan poistaa alle 50 % ja poistoaste riippuu hyvin paljon virtausmäärästä ja lämpötilasta pelkästään kennoja sisältävässä systeemissä.

Typen oksidien poistamiseen suoraruiskutusbensini-autokohteisiin (GDI = gasoline direct injection) on esitetty NO_x-trap-katalyyttejä, joiden toiminta perustuu siihen,

20 että olosuhteita vaihdellaan suunnitellulla tavalla laihaan ja rikkaan välillä. Tällöin NO_x:t voivat adsorboitua erityisesti tähän tarkoitukseen suunniteltuihin yhdisteisiin pitempään kestävä vaiheen ja pelkistyä typeksi lyhyen rikkaan tai stökiometrisen piikin aikana. Tyypillisesti laihavaiheen pituus on yli 30 kertaa pidempi

25 kuin rikkaan vaiheen pituus. Tällä tavalla on mahdollista saada säästöä polttoaineen kulutuksessa seoksen ollessa kuitenkin keskimäärin selvästi laiha ja samaan aikaan typen oksidien päästöistä poistetaan yli 70 % (EP 0 560 991). Tyypillisiä NO_x-adsorptioyhdisteitä Pt-katalyytissä ovat esimerkiksi Ba, Sr, K, Na, Li, Cs, La ja Y. Bensiniinimoottorilla rikastuksien toteuttaminen onnistuu helposti, haittana on katalyyttien rikkinäisyys ja rikastuksista johtuva polttoaineen kulutuksen nousu. Dieselmoottori käy parhaiten selvästi laihalla polttoaine-ilmaseoksella, mutta on osoitettu moottorikokeissa, että rikastukset ja NO_x-trap-katalyytit toimivat myös diesel-

30 pakokaasujen puhdistuksessa (Krämer et al. 1999, seminaarissa "Abgasnachbehandlung von Fahrzeugdieselmotoren", 15.-16.6.1999, Haus der Technik, Aachen).

Tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan partikkelien ja NO_x :n poiston suhteen tehokas ja nykyisiin moottorijärjestelmiin integroitu järjestelmä, jolla etenkin typen oksidien ja partikkelien suhteen saavutetaan korkeat konversiot.

5 Keksintö perustuu siihen, että yhdistetään hapetuskatalyytti, partikkelierotin ja NO_x -adsorbenttikatalyytti tavalla, jossa olosuhteet ovat otolliset partikkelien ja typen oksidien keräämiseen tai adsorboimiseen ja vaihteittain noki poltetaan ja adsorboitunut typen oksidi pelkistetään sopivissa olosuhteissa, jotka tulevat normaalin ajon seurauksena tai järjestetään tarkoituksella. Hiilivedyt ja häkä hapettuvat tehokkaasti hapetuskatalyytissä. NO_2 -päästöt pysyvät erittäin alhaisena.

10 Keksinnön käyttöalueita ovat diesel-, laihabensiini- ja savukaasusovellutukset liikuvissa tai stationaarisissa kohteissa. Moottorit voivat olla vapaastihengittäviä tai turboahdettuja ja polttoainesyöttö suoraruiskutteinen sekä diesel- että bensiiniautoissa. Keksinnön mukaisia järjestelmiä voidaan käyttää myös muissa moottoreissa tai polttoaineille, joissa olosuhteet voidaan säädellä jäljempänä kuvatuilla tavoilla.

15 Konsepti rakentuu kolmesta toiminnallisesta yksiköstä, jossa ovat mukana yksi tai useampi hapetuskatalyytti, yksi tai useampi partikkelierotin sekä yksi tai useampi NO_x -adsorptiokatalyytti.

20 Keksinnön mukaisesti on näin ollen aikaansaatu järjestelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, joka järjestelmä sisältää kolme toiminnallista yksikköä, jotka ovat hapetuskatalyytti, partikkelierotin ja NO_x -adsorptiokatalyytti, jolla järjestelmällä vähennetään pakokaasun sisältämiä hiilivetyjä, hiilimonoksidia, typen oksideja ja partikkeleita.

25 Toiminnalliset yksiköt voivat pakokaasun virtaussuunnassa olla järjestyksessä hapetuskatalyytti, partikkelierotin ja NO_x -adsorptiokatalyytti tai järjestyksessä NO_x -adsorptiokatalyytti, partikkelierotin ja hapetuskatalyytti tai järjestyksessä NO_x -adsorptiokatalyytti, hapetuskatalyytti ja partikkelierotin.

Erään keksinnön mukaisen suoritusmuodon mukaan moottorin jokaisen sylinterin pakokaasun poistokanava on yhdistetty yhdyskanavaan, johon mainitut toiminnalliset yksiköt on asennettu.

30 Erään toisen suoritusmuodon mukaan moottorin jokaisen sylinterin pakokaasun poistokanavaan on asennettu NO_x -adsorptiokatalyytti, jotka poistokanavat on yhdistetty yhdyskanavaan, johon hapetuskatalyytti ja partikkelierotin on asennettu.

Keksinnön mukainen järjestelmä voi myös sisältää kaksi tai useampia rinnakkain asennettuja osajärjestelmiä, jotka kukin sisältävät mainitut kolme toiminnallista yksikköä.

- 5 Keksinnön mukaisesti on myös aikaansaatu järjestelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, joka järjestelmä sisältää NO_x-adsorptiokatalyyttejä, joita on asennettu yksi jokaiseen sylinterin pakokaasun poistokanavaan tai joita on asennettu yksi jokaiseen kahden sylinterin pakokaasun poistokanavaan. Tämä järjestelmä soveltuu erityisesti laihabensiinikohteisiin (GDI). Tämä järjestelmä voi myös sisältää partikkelierottimen
- 10 ja/tai toisen katalyytin, kuten hapetuskatalyytin tai 3-toimikatalyytin.

- Keksinnön mukaisesti pakokaasun puhdistaminen suoritetaan heterogeenisissä olosuhteissa, jolloin NO_x-adsorptiokatalyytin sulfaattien regenerointi, nitraattien pelkistys ja partikkeleiden polttaminen suoritetaan käyttämällä jaksoittain laihaa seosta ja rikasta seosta. Tällöin laiha-rikasvaiheiden keston suhde on edullisesti yli 3 ja erityisen edullisesti yli 10. Rikastus- ja laihavaiheet voivat olla eri tilanteissa ja tarkoituksen mukaan kestoaltaan ja seossuhteeltaan erilaisia.
- 15

Heterogeenisillä olosuhteilla saavutetaan useita samanaikaisia etuja rikastusvaiheessa, eli nitraattien pelkistys, S-regenerointi ja rikastuksesta aiheutuva lämpötilan nousu auttaa partikkeleiden polttoa ja S-regenerointia.

- 20 Edullinen NO_x-adsorptiokatalyytti sisältää katalyyttisenä metallina platinaa ja/tai rodiumia ja ainakin yhden seuraavista alkuaineista Ba, Sr, La, Y, Ce, Zr sekä mahdollisesti ainakin yhden seuraavista alkuaineista: Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca. Mainitut alkuaineet voivat olla oksidi-, sulfaatti-, nitraatti-, aluminaatti- tai metallimuodossa. Edullisesti ne ovat oksidimuodossa.

- 25 Mainittu hapetuskatalyytti sisältää katalyyttisenä metallina edullisesti platinaa ja/tai palladiumia.

Edullisia tukiaineita hapetuskatalyytissä ja NO_x-adsorptiokatalyytissä ovat sellaiset, jotka sisältävät pääosin ainakin yhtä seuraavista oksideista: alumiinioksidi, zeoliitti, alumiinisilikaatti, piidioksidi ja titaanidioksidi.

- 30 Keksinnön mukaisesti on myös aikaansaatu menetelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, jossa menetelmässä puhdistettavat pakokaasut johdetaan jonkin edellä kuvatun keksinnön mukaisen järjestelmän läpi.

- Keksinnön mukaisesti on lisäksi aikaansaatu menetelmä keskimäärin ylimäärin hap-
pea sisältävien diesel- ja bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, jossa
menetelmässä puhdistettavat pakokaasut johdetaan NO_x-adsorptiokatalyytin läpi,
jossa sulfaattien regenerointi saadaan aikaan käyttämällä laiha-rikasseosta, jossa lai-
ha-rikasvaiheiden keston suhde on yli 3, edullisesti yli 10.

Keksinnön mukaisesti voidaan nitraattien, sulfaattien ja partikkeleiden regeneroin-
tiin käyttää kestoaltaan erilaisia rikastuksia, jolloin edullisesti käytetään sulfaattien ja
partikkeleiden regenerointiin pidempää aikaa kuin nitraattien regenerointiin.

- Keksinnön mukaisesti on vieläpä aikaansaatu menetelmä keskimäärin ylimäärin
happea sisältävien diesel- ja bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi,
jossa menetelmässä puhdistettavat pakokaasut johdetaan NO_x-adsorptiokatalyytin
läpi, jossa nitraattien, sulfaattien ja partikkeleiden regenerointi saadaan aikaan sää-
tämällä ajoittain moottorin seossuhde laihasta lähemmäksi stökiometristä suhdetta,
jolloin λ - arvo edullisesti on pienempi kuin 1,2 ja edullisemmin pienempi kuin 1,15.
Tähän menetelmään liittyen moottoriin tai pakoputkistoon voidaan ennen NO_x-ad-
sorptiokatalyyttiä injektoida polttoainetta, jolloin seossuhde saadaan olennaisesti
stökiometriseksi tai rikkaaksi λ -arvon ollessa pienempi kuin 1,1, edullisesti 1 tai
pienempi kuin 1 ja edullisemmin välillä 0,97-1,00.

Keksintöä kuvataan seuraavassa lähemmin viittaamalla oheisiin kuviin, joista

- kuva 1 esittää erästä keksinnön mukaista järjestelmää,
kuva 2 esittää erästä toista keksinnön mukaista järjestelmää,
kuva 3 esittää erästä kolmatta keksinnön mukaista järjestelmää,
kuva 4 esittää erästä neljättä keksinnön mukaista järjestelmää, ja
kuvat 5-9 esittävät graafisesti laboratoriokokeista saatuja tuloksia.
- Keksinnön mukaisesti toiminnalliset yksiköt voidaan järjestää kohteen olosuhteiden
ja konversiovaatimusten mukaan eri järjestykseen. Kuvissa 1-4 on esimerkinomai-
sesti esitetty joitakin edullisia keksinnön mukaisia järjestelmiä.
- Kuvissa 1-4 A merkitsee ilmaa (air) ja F merkitsee polttoainetta (fuel).
- Kuvassa 1 on esitetty järjestelmä, jossa yksiköt on järjestetty järjestykseen, jossa
moottorista 1 tuleva raaka pakokaasu 2 menee ensin hapetuskatalyyttiin 3, seuraa-

vaksi partikkeliloukkuun 4 ja viimeiseksi NO_x-adsorptiokatalyytistä 5 tulee ulos puhdistettu pakokaasu 6. Tämä järjestelmä on erityisen edullinen noen regeneroinnin kannalta.

5 Kuvassa 2 on esitetty eräs toinen järjestelmä, jossa yksiköt on järjestetty järjestykseen, jossa moottorista 1 tuleva raaka pakokaasu 2 menee ensin NO_x-adsorptiokatalyytiin 5, seuraavaksi partikkeliloukkuun 4 ja viimeiseksi hapetuskatalyytistä 3 tulee ulos puhdistettu pakokaasu 6.

10 Kuvassa 3 on esitetty järjestelmä, jossa jokaiselle sylinterille on järjestetty oma NO_x-adsorptiokatalyytti. Koska dieselmoottorilla on vaikea järjestää koko pakokaasuun rikkaita olosuhteita, voidaan uusimmilla moottoriohjausjärjestelmillä käyttää sylinterikohtaista A/F-säätöä ja tehdä rikastukset vaihteittain eri sylintereissä keskenään eri aikaan. 4-sylinterisessä 7, 8, 9, 10 moottorissa on pakoputkistoon asennettu jokaiselta sylinteriltä tulevaan putkistoon oma NO_x-adsorptiokatalyytti 5". Nykyaikaiset säätöjärjestelmät ja moottorit (common rail, turboahdettu) antavat mahdollisuuden säätää λ erikseen jokaisessa sylinterissä. Suurimman osan aikaa kaikissa sylintereissä pakokaasu on laihana keräten typen oksideja NO_x-adsorptiokatalyytiin. Aika-ajoin noin 0,5-10 min välein tehdään sylinterikohtainen rikastus ($\lambda \leq 1$), jolla pelkistetään NO_x-adsorptiokatalyytissä olevat nitraatit typeksi. Rikastusta ei tehdä yhtä aikaa kaikissa sylintereissä. Koska rikastavan sylinterin 7, 11 rinnalla käyvät
15 sylinterit 8-10 ovat laihalla, on seoksen koostumus yhdyskanavassa 12 kuitenkin sekoittamisen jälkeen laihalla, jossa seoksessa hapetuskatalyytti 3 voi toimia ja partikkeliloukku 4 kerää kiintoainepartikkelit. Noen määrää dieselmoottorin pakokaasussa voidaan hallita huomattavasti paremmin sylinterikohtaisesti verrattuna tapaukseen, jossa koko seos olisi rikastettu. Partikkeliloukku 4 regeneroidaan noesta NO₂:lla
20 antamalla seoksen olla riittävän kauan kaikilla tai joillakin sylintereillä laihana.

Kuvassa 4 on esitetty järjestelmä, jossa toiminnalliset yksiköt on järjestetty myös kahteen osaan eri sylintereille 7 ja 8 sekä 9 ja 10, joissa molemmissa linjoissa on täydellinen keksinnön mukainen järjestelmä sisältäen hapetuskatalyytin 3', partikkeliloukun 4' ja NO_x-adsorptiokatalyytin 5'. Tällöin voidaan käyttää noin puolet pienempiä tilavuuksia katalyyteille ja loukuille, jolloin ne voidaan sijoittaa mahdollisimman lähelle moottoria. Rikastusten aikaansaaminen on huomattavasti helpompaa kahdessa sylinterissä kuin koko moottorissa ja tällä tavalla saadaan NO_x-adsorptiokatalyytti regeneroitua nitraateista, sulfaateista tai partikkeleista. Yhden tai kahden sylinterin systeemeissä voidaan rikastaa dieselmoottori sillä tavalla, että lämpötila nousee riittävän korkeaksi myös sulfaattien hajottamiseksi rikkivedyksi rikkaassa vaiheessa ja noki palaa rikastuksen loputtua happimäärän noustessa äkillisesti. Vas-
35

taavaa systeemiä voidaan käyttää myös laihabensiinikohteissa (GDI), jolloin partikkeliloukku voidaan jättää myös pois ja hapetuskatalyytin tilalla on 3-toimikatalyytti.

Keksinnön mukaisella järjestelmällä voidaan typen oksideja poistaa laihoissa olosuhteissa ja estää nykyisissä hapetuskatalyyteissä muodostuvan haitallisen NO₂:n pääsy ulkoilmaan. Tavoitteena on pelkistää typen oksidit typeksi λ:n laskiessa pelkistyspiikin aikana tasolle ≤ 1. Vaikka nitraattien pelkistys ei toimisi joissain olosuhteissa, hajoavat nitraatit muodostavat ja katalyytti desorboi pääasiassa NO:ta NO₂:n sijasta, mikä on jo huomattava etu järjestelmässä. Jos seossuhde menee stökiometriseksi tai lähes stökiometriseksi NO_x-adsorptiokatalyytissä, nitraattien hajoamislämpötila laskee selvästi verrattuna normaaleihin dieselolosuhteisiin, jolloin tämän kaltainen desorptio on mahdollinen. Riippuen NO_x-adsorptiomateriaaleista, lämpötila on tällöin välillä 150-400 °C.

Koska noen polttamiseen tarvitaan korkea NO₂/C-suhde ja reaktion selektiivisyys on huono, suurin osa NO₂:sta tulee kuvan 1 järjestelmässä partikkeliloukun läpi ja adsorboituu NO_x-adsorptiokatalyytiin. Rikastuspiikkejä voidaan toisinaan hyödyntää lämpötilan nostamiseen, millä lisälämmöllä saavutetaan partikkelien palamislämpötila. Noen palamisen kannalta rikas seos ei ole edullinen, mutta heti sen jälkeen suodattimen pintalämpötila on edelleen korkea ja happipitoisuuden kasvaessa kaasussa nopeasti partikkelit reagoivat jopa hapen kanssa (> 500 °C) muodostaen kaasumaisia yhdisteitä.

Sijoittamalla partikkeliloukku lähimmäs moottoria voidaan hyödyntää korkeampi lämpötila ja saada NO_x-adsorptiokatalyytti toimimaan mahdollisimman suurilla ajonopeuksilla (kuva 2). Partikkelierottimen ja hapetuskatalyytin järjestys voi olla myös toisinpäin. Tällä järjestelmällä voidaan myös tehdä sellaisia rikastuspiikkejä, jossa rikastetaan juuri sen verran, että suuri määrä nitraatteja hajoaa, muodostaa hapetuskatalyytissä NO₂:ta ja polttaa tehokkaasti partikkeleita suurella NO₂/C-suhteella. Mikäli partikkelierotin on NO_x-adsorptiokatalyytin jälkeen, NO₂:ta saadaan menemään partikkeliloukulle antamalla seoksen olla laihana riittävän pitkän aikaa esim. maantieajossa.

Partikkelierottimeen tai järjestelmään kertynyt noki, C(s), regeneroidaan termisellä tai katalyyttisellä reaktiolla, joissa normaalissa pakokaasussa NO₂ toimii pääasiassa hapettajana:



jossa happi ja NO_2 ovat kaasufaasissa tai pintoihin adsorboituneena.

Keksinnön mukaisessa järjestelmässä partikkelierotin voi olla mikä tahansa suodatin tai partikkeleita erottava järjestelmä, joka on valmistettu keraamista, SiC:sta tai metallista. Rakenteeltaan erotin voi olla kennomainen, sauvatyypinen, vaahto, huokoinen levy, lankamainen (wire mesh), äänenvaimentajarakenne tai syklonityyppinen. Partikkelierotin on paikka, johon partikkelit jäävät riittävän pitkäksi aikaa voidakseen hapettua hiilioksideiksi ja vedeksi. Erotuskykyä on voitu tehostaa elektrostaattisesti ja palamista lisälämmönlähteellä (polttimet, sähkölämmitys). Järjestelmässä voidaan käyttää myös noen palamista katalysoivia polttoaineen tai pakokaasun lisäaineita noen syttymislämpötilan alentamiseen. Partikkeliloukku voidaan pinnoittaa myös kompaktin rakenteen aikaansaamiseksi hapetus- ja/tai NO_x -adsorptiokatalyytillä. Partikkelierotin voidaan pinnoittaa tulopuolelta hapetuskatalyytillä ja lähtöpuolelta NO_x -adsorptiokatalyytillä. Vaikeutena tässä tilanteessa voi olla liian alhainen geometrinen kokonaispinta-ala katalyyttimateriaaleille.

Koska NO_x -adsorptiokatalyytti on kohtuullisen hyvä hapetuskatalyytti laihaoolosuhteissa, voidaan keksinnön mukaista järjestelmää käyttää sopivassa kohteessa kahdella toiminnallisella yksiköllä, jotka ovat NO_x -adsorptiokatalyytti ja partikkelierotin. Tällöin NO_2 :ta muodostetaan antamalla seoksen olla aika-ajoin pidempään laihalla. Noen regenerointia tarvitaan kuitenkin suhteellisen harvoin. Kahden yksikön järjestelmässä noen regenerointi on voitu järjestää myös muilla tässä selityksessä kuvatuilla tavoilla.

Sylinterikohtaisella NO_x -adsorptiokatalyytillä laihamoottoreiden käyttömahdollisuudet kasvavat, vaikka järjestelmä sisältääkin useampia erillisiä toiminnallisia yksiköitä ja on siten normaalia kalliimpi. Kokemuksen perusteella dieselmootoreiden rikastuksen tiedetään olevan vaikeaa ja ongelmana ovat palamishäiriöt ja runsas partikkelien muodostus. Rikastamalla kerrallaan vain yhtä sylinteriä tarvitaan selvästi vähemmän rikastusta ja sekoittuessaan yhteen muista sylintereistä tulevan pakokaasun kanssa ylimäärä hiilivetyä, CO:ta, vetyä ja partikkeleita palaa termisesti, hapetuskatalyytissä ja partikkelierotuksessa. NO_x -adsorptiokatalyytin eteen sijoitettu partikkelierotin poistaa muodostuvat partikkelit ja vain kaasumaiset pelkistimet kuten CO, vety ja hiilivedyt pääsevät NO_x -adsorptiokatalyytille pelkistyspiikin aikana. Partikkelierotin taas regeneroituu NO_2 :lla seoksen siirtyessä jälleen laihalle.

Sylinterikohtaisella NO_x -adsorptiokatalyytillä voidaan poistaa kertyneet sulfaatit huomattavasti helpommin kuin kokonaisjärjestelmällä, koska yhdessä sylinterissä rikastus ei häiritse moottorin toimintaa ja ajettavuutta verrattuna tilanteeseen, jossa

rikastus tehtäisiin koko pakokaasuun. Stabiilien sulfaattien (kuten BaSO_4) hajottaminen saattaa vaatia yli $600\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilan riittävän pitkissä pelkistävässä olosuhteissa. Kun rikastus tehdään yhdessä sylinterilinjassa yksinään eri aikaan muiden kanssa, desorboituva H_2S reagoi ylimäärin happea sisältävässä pakokaasussa termisesti tai katalyytin pinnalla takaisin SO_2 :ksi, joka on rikkivetyä hajuttomampi. Rikastavan sylinterin pakokaasun 11 (kuva 3) lämpötilan ollessa riittävän korkea sulfaattien hajotukseen lämpötila yhdistetyssä pakokaasussa 12 on riittävän korkea, jotta rikkivety reagoi hapetuskatalyytissä SO_2 :ksi. Rikastuspiikkien pituus on normaalisti hyvin lyhyt, 0,1-5 s, ja laihavaiheen pituus esim. 15-180 s. Esitetyssä menetelmässä voidaan tietenkin muuttaa tarpeen mukaan aikasuhdetta laiha/rikas.

Dieselpakokaasujen lämpötila laskee uusien moottorityyppien hyötysuhteen jatkuvasti kasvaessa. Sylinterikohtaiset katalyytit voidaan sijoittaa lähemmäs moottoria ja katalyytin halkaisija pysyy kohtuullisempana kuin tilanteessa, jossa kaikkien sylinterien pakokaasu virtaisi yhden katalyytin kautta. Jos 4-sylinterisessä autossa tarvitaan kaikkiaan 2,0 litran NO_x -adorptiokatalyytti, voidaan vaihtoehtoisesti sijoittaa kullekin sylinterille noin 0,5 litran katalyytti. Koska kuhunkin katalyyttiin tulee vain yhden sylinterin pakokaasu, voidaan katalyytin halkaisija laskea selvästi pienemmäksi kuin esim. samakokoisen starttikatalyytin, jonka kautta kaikki pakokaasu virtaa. Keksinnön mukaisessa tilanteessa katalyytin halkaisija lähestyy pakoputkien halkaisijaa, jolloin katalyytti mahtuu pieneen tilaan.

Käytettäessä kahta erillistä linjastoa esimerkiksi 4- tai 6-sylinterisessä moottorissa, voidaan niitä käyttää erikseen täydellisinä järjestelminä. Tällöin rikastuksen tekeminen nitraattien hajottamiseksi, partikkelien polttamiseksi ja sulfaattien hajottamiseksi onnistuu huomattavasti helpommin kuin kokonaisjärjestelmässä. Nitraattien pelkistäminen tapahtuu jo hyvin alhaisissa lämpötiloissa (jopa $<200\text{ }^\circ\text{C}$). Pääasia on saada aikaan pelkistävät olosuhteet. Mikäli NO_x -pitoisuudet raakapäästössä ovat alhaisia, jää NO_2/C -suhde alhaiseksi, jolloin tarvitaan myös keksinnön mukaisessa järjestelmässä tehtävissä rikastuksissa syntyvää lisälämpöä suodattimeen kertyneiden partikkelien polttamiseen. Sulfaattien poistaminen on normaaleissa NO_x -adsorptiokatalyyteissä lämpötilavaatimuksen suhteen kriittisin ja sitä varten lämpötila on nostettava vähintään yli $300\text{ }^\circ\text{C}$:n, normaalisti yli $600\text{ }^\circ\text{C}$:n. Jako kahteen linjastoon voi olla kriittinen tekijä, jota ilman dieselmoottorissa keksinnön mukaista järjestelmää ei voida ajettavuuden ja käynnin tasaisuusvaatimuksen takia käyttää.

On mahdollista asentaa keksinnön mukaiset järjestelmät erikokoisina niin, että yhden sylinterin pakokaasut menevät yhteen järjestelmään ja muiden sylintereiden toiseen isompaan järjestelmään. Tällöin toinen järjestelmä voi olla hyvin pieni. Kek-

sinnön mukaiset toiminnalliset yksiköt voidaan kytkeä yhteen, rinnakkain myös usealla esitettyjen vaihtoehtojen kombinaatiolla.

Kehitetyissä, laihalla käyvissä suoraruiskutusbenssiinimoottoreissa on ollut vaikeutena partikkelipäästöjen lisääntyminen. Partikkeleita voi syntyä palotilassa sekä laihalla että rikastuksissa normaalia benssiinimoottoripäästöä enemmän. Keksinnön mukaista järjestelmää ja menetelmää voidaan käyttää myös niissä kohteissa ja korkeampien lämpötilojen takia partikkelien ja sulfaattien poistaminen järjestelmästä tapahtuu nopeasti, usein normaalissa ajossa. Yksinkertainen partikkelierotin estäisi hetkellisesti syntyvien partikkelien pääsyn ulkoilmaan.

- 10 Koska dieselmoottorilla on vaikeampi tehdä rikastuksia ($\lambda < 1$) kuin benssiinimoottorilla, voidaan dieselmoottorin seossuhde säätää lähelle stökiometrisiä olosuhteita, joissa moottoria voidaan käyttää normaalisti lyhyen aikaa. NO_x -adsorptiokatalyyttiin kertyneet nitraatit saadaan regeneroitua injektoimalla samaan aikaan lisäpolttoainetta pakokaasuun (pakoputkistoon tai jälki-injektio sylintereihin). Tällä tavoin
- 15 NO_x :ien päästöt moottorissa pysyvät matalampina kuin moottoririkastuksissa ($\lambda \leq 1$). Palamisessa syntyvien NO_x :ien raakaemissiot nousevat laihaan verrattuna siirryttäessä stökiometriseen ja rikkaaseen seokseen. Raakaemissioden noustessa rikastuksissa NO_x -konversiovaatimus myös kasvaa. Käyttämällä dieselmoottoria hetkellisesti lähellä stökiometristä, mutta pysymällä selvästi laihalla, voidaan typen
- 20 oksidien ja partikkelien raakaemissiot pitää kohtuullisina. Sillä hetkellä rikastus pelkistäviin olosuhteisiin tehdään polttoaineinjektiolla. Pelkistystehon kannalta voi olla tarpeen tehdä kestoaltaan pidempi rikastuspiikki tätä menetelmää käytettäessä, koska λ on nyt lähempänä 1:tä kuin aiemmin kuvatussa menetelmässä. Pelkistysteho riippuu rikastusvaiheen kestosta, etäisyydestä stökiometriseen seokseen ja pelkistämien koostumuksesta.
- 25

- Lisäinjektio polttoaineella voidaan ajastaa myös hieman eri aikaan kuin moottoririkastus hieman laihalle. Lisäinjektio voi olla rikastuksen tehostamiseksi hieman ennen tai jälkeen moottoririkastuksen. Saattaa olla edullista tehdä lisäinjektio ennen moottoririkastusta esimerkiksi siitä syystä, että vielä selvästi laihaassa seoksessa
- 30 polttoaine krakkautuu reaktiivisiksi yhdisteiksi alemmassa lämpötilassa kuin syötettäessä lähellä stökiometristä olevaan seokseen. Tämä voidaan optimoida mm. lämpötilan ja pelkistystehon suhteen. Lisäinjektio voidaan tehdä myös syöttämällä polttoainetta järjestelmään juuri ennen NO_x -adsorptiokatalyyttiä. S-regenerointi onnistuu myös käyttämällä tätä menetelmää tai tehdään kestoaltaan pidempi ja rikkaampi
- 35 rikastus. Termodynaamisten laskelmien mukaan ilman lisäinjektiota lähellä stökiometristä seosta laihalla nitraattien hajoamislämpötila on selvästi alentunut, jolloin

normaaleissa ajo-olosuhteissa NO_x -adsorptiokatalyytistä desorboituu NO :ta, joka on ympäristön kannalta parempi päästö kuin normaaleista Pt-hapetuskatalyyteistä syntyvä NO_2 . Rikastusta jatkuvasti tai hetkellisesti ei dieselmoottorilla voida tehdä polttoaineinjektiolla järkevästi, koska happea on normaalissa käyntitilanteessa 5-16 % pakokaasussa. Silloin tarvittava polttoainemäärä olisi niin suuri, että se kuluttaisi kaiken tämän hapen ennen kuin typen oksidit alkaisivat kunnolla pelkistyä. Näin suuri hiilivety määrä ei enää kunnolla pala katalyyteissä ja injektio aiheuttaa liian suuren polttoaineen kulutuksen kasvun sekä päästöriskin.

- 10 Järjestelmää kehitettäessä syntyi myös NO_x -adsorptiokatalyyteille S-regenerointimenetelmä, jossa tavanomaisen pitkän pelkistykäsittelyn sijaan S-regenerointi tehtiin heterogeenisissä laiha-rikas-olosuhteissa, jotka vastasivat normaalia järjestelmän ajonaikaista laiha-rikas-ajastusta ja olosuhteita lukuunottamatta lämpötilaa, jonka tuli nosta ko. katalyytin sulfaattien hajottamisen vaatimalle tasolle. Ominaista on rikasvaiheen lyhyys verrattuna laihavaiheeseen. S-regenerointi tulisi tehdä tilanteissa, joissa lämpötila on muutenkin ajotilanteesta johtuen korkea, esim. moottoritieajossa. Lisälämpöä saadaan aikaan siirtämällä laihavaiheen seosta lähemmäs stökiometristä.

Keksintöä kuvataan vielä seuraavassa esimerkkien avulla, jotka liittyvät suoritettuihin laboratoriokokeisiin.

- 20 Keksinnön mukaisissa järjestelmissä ja vertailujärjestelmissä käytettiin seuraavassa lähemmin kuvattua hapetuskatalyyttiä, NO_x -adsorptiokatalyyttiä ja partikkelierotinta eli partikkeliloukkua.

- 25 Hapetuskatalyyttinä käytettiin dieselolosuhteisiin kehitettyä hapetuskatalyyttiä, jossa tukiaineen ominaispinta-ala oli yli $200 \text{ m}^2/\text{g}$ tuoreena ja tukiaineen määrä $50 \mu\text{m}$:n ohuen metallifolion pinnalla oli noin $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Aukkotiheys oli 400 reikää/ in^2 . Tukiaine sisälsi noin 1,4 % Pt:aa, jolloin katalyytti antoi yhtä aikaa korkean aktiivisuuden CO/HC :n hapetukseen ja noen hapettamiseen tarvittavan NO_2 :n muodostukseen NO :sta dieselolosuhteissa. Pieni määrä typen oksideja pelkistyi myös dieselolosuhteissa lämpötilavälillä $150\text{-}280^\circ\text{C}$ tässä Pt-katalyytissä.

- 30 Alumiinioksidipohjaisen NO_x -adsorptiokatalyytin tukiaine sisälsi 10 % Ba, 9 % La, 17 % Ce, 3 % Zr, 1,8 % K, 1,2 % Mg ja 2,4 % Pt. Aukkotiheys oli 500 reikää/ in^2 ja metallifolion paksuus $50 \mu\text{m}$.

Kokeissa käytetty keraaminen kennomainen partikkeliloukku sisälsi noin 110 reikää/ in^2 . Kennossa rei'issä oli aina toinen pää suljettu, jolloin kaasua joutui menemään

huokoisen pakokaasun läpäisevän seinämän läpi. Reikien koko oli kuitenkin niin pieni, että partikkelit jäävät yli 80 %:n erotusasteella suodattimen tulopuolelle. Partikkelien määrän kasvaessa painehäviö kasvaa, jolloin suodattimeen kertynyt noki tulee poistaa polttamalla.

- 5 Järjestelmien toimintaa simuloitiin laboratorio-olosuhteissa, jotka simuloivat keskimäärin laihalla käyvien dieselpolttoainetta käyttävien moottorien pakokaasuja, joissa tehdään harkitusti lyhyitä rikastuksia adsorboituneen NO_x :n pelkistämiseksi. Vaikka partikkeleita ei syötetty sisäänmenoon eikä erotuskykyä mitattu, simulaation tarkoitus oli tutkia, miten normaaleissa henkilöautoissa käytetty partikkelierotin vai-
- 10 kuttaa virtauksiin ja rikastuspiikkien läpimenemiseen. Simulaatio on vertailukelpoinen moottorilla tehtäviin myös siitä syystä, että partikkelien reaktio NO_2 :n kanssa ei juuri kuluta NO_2 :ta eikä vaikuta NO_x -adsorptiokatalyyttiin tulevaan pitoisuuteen.

- Koska kestävyys todellisissa olosuhteissa on ongelma, näytteiden aktiivisuus mitattiin sen jälkeen, kun ne oli ensin hydrotermisesti ikäytetty (10 % vettä ilmassa, vaihtuma noin 4000 h^{-1} näytteessä) 700°C :ssa 20 tunnin ajan. Tällä saatiin tulos, joka
- 15 vastaa toimintaa vaativissa todellisissa pakokaasuissa. Laboratorioputkireaktorin sisäänmenon koostumusta säädeltiin tietokoneohjatuilla massavirtaussäätimillä ja koostumus analysoitiin jatkuvatoimisilla NO_x -, CO -, HC - ja O_2 -analysaattoreilla. Olosuhteet laboratoriolaitteistolla olivat taulukon 1 mukaiset.

- 20 **Taulukko 1** Laboratoriosimulaatiossa käytettyjä kaasukoostumuksia sisäänmenossa

<i>Yhdiste</i>	<i>Laiha 1</i>	<i>Rikas 1</i>	<i>Laiha 2</i>	<i>Rikas 2</i>
NO , ppm	500	1500	500	500
C_3H_6 , ppm	500	1000	1000	3330
CO , %	0,05	6	0,1	1,0
H_2 , %	0,04	2	0,3	0,8
O_2 , %	7	0,8	1,8	1,8
H_2O , %	10	10	10	10
CO_2 , %	10	10	10	10
SO_2 , ppm	0/25	0/25	0	0
N_2	lopud	lopud	lopud	lopud
λ	1,45	0.84	1,08	0,99
Aika, s	60	5	5	5

Pakokaasut simuloivat seuraavia olosuhteita dieselpakokaasussa:

Laiha 1: normaali dieselpakokaasu laihalla

Rikas 1: rikastus dieselmoottorilla hetkellisesti selvästi rikkaalle ($\lambda < 1$)

5 *Laiha 2:* seossuhde siirretty lähelle stökiometristä dieselmoottorilla pysyen kuitenkin selvästi laihalla

Rikas 2: siirretty seossuhde pakokaasussa hieman rikkaalle Laiha 2 -olosuhteista jälki-injektoimalla polttoainetta pakokaasuun

Keskimääräiset aktiivisuudet mitattiin 5 syklin aikana välillä 150-600 °C 50 °C:n välein.

10 Esimerkki 1

Laboratoriossa tehtiin vakio- λ -lämpötiloissa syklisiä aktiivisuustestejä, joissa taulukon 1 laiha 1 -seosta johdettiin 60 s:n ja rikas 1 -seosta 5 s:n ajan reaktoriin. Tulokset on esitetty kuvissa 5 ja 6, joissa toiminnalliset yksiköt on merkitty seuraavasti: Oxicat = hapetuskatalyytti (pituus 30 mm, vaihtuma 75 000 h⁻¹, PF = partikkelierotin (pituus 15 75 mm, vaihtuma 30 000 h⁻¹) ja NSR = NO_x-adsorptiokatalyytti (pituus 47 mm, vaihtuma 48 000 h⁻¹). Näytteiden pituudet ja vaihtumat oli valittu vastaamaan suhteellisesti normaaleja olosuhteita, joita on dieselauton pakokaasussa ja NO_x-adsorptiokatalyyteissä, jolloin adsorptiokapasiteetit, hapetuskyvyt ja virtausdynamiikka vastaavat todellisia pakokaasuolosuhteita.

20 Ensimmäisessä testisarjassa, jonka tulokset on esitetty kuvassa 5, käytettiin hapetuskatalyyttiä (vertailu), NO_x-adsorptiokatalyyttiä (vertailu) ja järjestelmää, jossa partikkelierotin ja NO_x-adsorptiokatalyytti on sijoitettu sarjaan. Tulokset osoittavat, että Pt-hapetuskatalyytti yksinään ei toimi vaan tarvitaan NO_x-adsorptiokatalyytti korkeamman NO_x-konversion saavuttamiseksi tämän tyyppisessä syklissä. Partikkelierottimen sijoittaminen eteen ei estä NO_x-adsorptiota ja rikastuspiikkien pääsyä NO_x-adsorptiokatalyytille. 40 % NO_x-konversio saavutetaan jo 200 °C:ssa. Maksimikonversiot olivat simulaatiossa yli 80 %.

30 Toisessa testisarjassa, jonka tulokset on esitetty kuvassa 6, käytettiin keksinnön mukaista järjestelmää, jossa hapetuskatalyytti, partikkelierotin ja NO_x-adsorptiokatalyytti on tässä järjestyksessä sijoitettu sarjaan. Kokeen mukaan järjestelmä toimii hyvin ja yllättäen saadaan aikaan paraneva korkean lämpötilan toiminta verrattuna systeemiin ilman Pt-hapetuskatalyyttiä. Tulos osoittaa, että hapetuskatalyytin sijoittaminen virtaussuunnassa ensimmäiseksi ei estä NO_x:n adsorptiota ja pelkis-

tymistä. Hapetuskatalyytti oli valittu tarkoituksella suhteellisen pieneksi verrattuna PF:een ja NO_x -adsorptiokatalyyttiin, jotta se ei estäisi käytetyllä rikastusajalla pelkistimien pääsyä eteenpäin adsorboimalla.

Kuvien 5 ja 6 järjestelmien NO_x -konversiotaso heikkeni, kun 25 ppm SO_2 :ta oli läsnä jatkuvasti pitkän aikaa. Järjestelmät saatiin regeneroitua täydellisesti käyttöolosuhteissa yli 600 °C:ssa. Kuvien 5 ja 6 tulokset ovat mittauksista yhteen kertaan regeneroidulla järjestelmällä, mikä osoittaa NO_x -adsorptiokatalyyttien ja kokonaisjärjestelmän sulfaatin kestävyys ja S-regeneroinnin toimivuuden. S-regenerointi tehtiin samoilla kaasuseoksilla ajastuksella 60 s laiha 1 -seos ja 5 s rikas 1 -seos. Regenerointi tehtiin siis pakokaasuolosuhteissa, jolla tavalla esitettyä järjestelmää muutenkin käytetään, jolloin parhaat NO_x -adsorptiokatalyytit toimivat vielä yli 30 %:n konversiolla. Yleensä S-regenerointi tehdään käyttämällä pitkää pelkistävää vaihetta, jolloin on vaarana korkea H_2S -pitoisuus poistokaasussa. Regenerointikoe osoitti menetelmän toimivuuden. Käyttämällä S-regeneroinnissa heterogeenisiä olosuhteita yksinomaan pelkistävä käsittely vähentää rikkivetypäästöjä. Heterogeenisissä olosuhteissa S-regeneroinnissa on ominaista rikasvaiheen lyhyys verrattuna laihavaiheeseen. Mikäli käytettävä NO -adsorptiokatalyytti vaatii korkean S-regenerointilämpötilan, lämpötilan nostaminen on ehkä parasta tehdä muuttamalla laihavaiheen seos lähemmäs stökiometristä, tasolle, joka riittää sulfaattien hajottamiseen.

20 Esimerkki 2

Tässä esimerkissä on simuloitu kuvan 3 tilannetta, jossa on neljä NO_x -adsorptiokatalyyttiä, oma kullekin sylinterille. Oletettiin, että vaihtuma on kussakin näistä katalyyteissä sama $48\,000^{-1}$ kuin tilanteessa, jossa oli vain yksi katalyytti koko pakokaasussa. Analysoitiin yksittäisen NSR-katalyytin ulostulon CO -, HC -, NO_x - ja O_2 -pitoisuudet kohdassa 11 200, 250 ja 300 °C:n lämpötilassa. Simuloitiin tilannetta, jossa sylinterit laitetaan synkroniin minuutin ajaksi sillä tavalla, että 5 s:n rikastusvaihe ($\lambda = 0,865$) kiertää eri sylintereillä tasaisesti muiden sylintereiden ollessa samaan aikaan laihalla ($\lambda = 1,447$). Tällöin saatiin kuvan 7 mukaisen pakokaasun koostumus ($\lambda = 1,30$) kohdassa 12 ennen hapetuskatalyyttiä. Tätä kaasuseosta käytettiin sisäänmenona simulaatiossa, jossa tutkittiin, miten hapetuskatalyytti toimii yhdistetyssä pakokaasussa vaihtumalla $75\,000\text{ h}^{-1}$. HC ja CO syttyivät noin 225 °C:ssa ja HC -pitoisuudet olivat alle 100 ppm ja CO -pitoisuudet alle 500 ppm simuloidussa seoksessa 250 °C:ssa. Tulokset on esitetty kuvassa 8. Simulaatio osoitti, miten kaasumaiset CO - ja HC -päästöt voidaan pitää keksinnön mukaisessa järjestelmässä alhaisina, kun sylinterit ovat rikastusvaiheessa synkronisesti eri aikaan. Tuloksen perusteella voidaan päätellä saavutettavan vastaavaa etua myös par-

tikkelipäästöjen vähentämisessä. Samalla NO_x -konversiot olisivat kuvan 6 mukaiset tai jopa hieman paremmat, koska simuloidulla kaasuseoksella NO_x -konversiot olivat 10-20 % vielä Pt-hapetuskatalyytissä 200-300 °C:ssa. Tämä NO_x -konversio voidaan laskea NO_x -adsorptiokatalyytin konversiotason lisäksi.

5 Esimerkki 3

Rikastusta dieselmoottorilla lähelle stökiometristä koostumusta ja samanaikaista rikastusta polttoaineinjektiolla simuloitiin laboratorioreaktorilla taulukon 1 mukaisilla seoksilla. Käytettiin keksinnön mukaista järjestelmää, jossa hapetuskatalyytti (Oxicat, 30 mm), partikkelierotin (PF, 75 mm) ja NO_x -adsorptiokatalyytti (NSR, 47 mm) on tässä järjestyksessä sijoitettu sarjaan. Ensimmäisessä simulaatiossa seosta vaihdeltiin laiha 1:n ja laiha 2:n välillä ajastuksella 60 s / 5 s. Toisessa simulaatiossa vaihdeltiin laiha 1- ja rikas 2 -seosta ajastuksella 60 s / 5 s sekä kolmannessa pidennettiin rikas 2 -vaiheen kesto 10 s:iin. Rikastus polttoaineinjektiolla simuloitiin seoksissa niin, että hiilivetyä oli suhteessa CO:hon ja vetyyn selvästi enemmän kuin moottoririkastustapauksessa (rikas 1). Tulokset on esitetty kuvassa 9.

Tämä simulaatio osoitti, että lisäinjektiolla (laiha 1 / rikas 2) saatiin aikaan selvä parannus verrattuna tilanteeseen ilman lisäinjektiota (laiha 1 / laiha 2). NO_x -konversio parani 250-300 °C:ssa noin 20 %:sta lähes 50 %:iin, vaikka pelkistyspiikin kesto oli 5 s ja seos vain hieman rikas ($\lambda = 0,99$). NO_x -konversio oli yli 40 % välillä 220-410 °C. Simulaatiossa käytetyt olosuhteet ovat moottorin käynnin ja polttoaineen lii-
säkulutuksen kannalta kohtuulliset. Tulos osoittaa myös eron jatkuvaan NO_x -pelkistykseen hiilivedyillä, sillä Pt-katalyyteillä toimintaikkuna on kapea välillä 200-300 °C. Toimintaso oli selvästi alhaisempi korkeissa lämpötiloissa kuin suurempaa rikastusta (rikas 1 -seos, $\lambda = 0,86$) käytettäessä, mutta toteustapana annettu esimerkki antaa uuden mahdollisuuden, joka on teknisesti helpompi toteuttaa moottorilla kuin esimerkki 1. Pidentämällä rikastusaikaa HC-injektiolla (rikas 2 -seos) voitiin toimintaa selvästi parantaa. Optimoimalla olosuhteita (rikastuksen kesto aika ja λ -arvo) on todennäköisesti mahdollista vielä selvästi nostaa toimintatasoa.

Patenttivaatimukset

1. Järjestelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimoot-
toreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, **tunnettu** siitä, että järjestelmä sisältää kol-
me toiminnallista yksikköä, jotka ovat hapetuskatalyytti (3, 3'), partikkelierotin (4,
5 4') ja NO_x-adsorptiokatalyytti (5, 5', 5''), jolla järjestelmällä vähennetään pakokaa-
sun sisältämiä hiilivetyjä, hiilimonoksidia, typen oksideja ja partikkeleita.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että toiminnalliset
yksiköt ovat pakokaasun virtaussuunnassa järjestyksessä hapetuskatalyytti (3, 3'),
partikkelierotin (4, 4') ja NO_x-adsorptiokatalyytti (5, 5').
- 10 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että toiminnalliset
yksiköt ovat pakokaasun virtaussuunnassa järjestyksessä NO_x-adsorptiokatalyytti
(5), partikkelierotin (4) ja hapetuskatalyytti (3).
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että toiminnalliset
yksiköt ovat pakokaasun virtaussuunnassa järjestyksessä NO_x-adsorptiokatalyytti
15 (5''), hapetuskatalyytti (3) ja partikkelierotin (4).
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että
moottorin jokaisen sylinterin pakokaasun poistokanava on yhdistetty yhdyskanavaan
(2), johon mainitut toiminnalliset yksiköt on asennettu.
6. Patenttivaatimuksen 1, 3 tai 4 mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että moot-
torin jokaisen sylinterin (7, 8, 9, 10) pakokaasun poistokanavaan on asennettu NO_x-
20 adsorptiokatalyytti (5''), jotka poistokanavat on yhdistetty yhdyskanavaan (12), jo-
hon hapetuskatalyytti (3) ja partikkelierotin (4) on asennettu.
7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että jär-
jestelmä sisältää kaksi tai useampia rinnakkain asennettuja osajärjestelmiä, jotka
25 kukin sisältävät mainitut kolme toiminnallista yksikköä (3', 4', 5').
8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että
hapetuskatalyytti (3, 3') sisältää katalyyttisenä metallina platinaa ja/tai palladiumia.
9. Järjestelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimoot-
toreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, **tunnettu** siitä, että järjestelmä sisältää NO_x-
30 adsorptiokatalyyttejä, joita on asennettu yksi jokaiseen sylinterin pakokaasun poisto-
kanavaan tai joita on asennettu yksi jokaiseen kahden sylinterin pakokaasun poisto-
kanavaan.

10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että NO_x -adsorptiokatalyytin sulfaattien regenerointi, nitraattien pelkistys ja partikkeleiden polttaminen suoritetaan käyttämällä jaksoittain laihaa seosta ja rikasta seosta.
11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että laiha-rikas-
5 vaiheiden keston suhde on yli 3, edullisesti yli 10.
12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että NO_x -adsorptiokatalyytti (5, 5', 5'') sisältää katalyyttisenä metallina platinaa ja/tai rodiumia ja ainakin yhden seuraavista alkuaineista Ba, Sr, La, Y, Ce, Zr sekä mahdollisesti ainakin yhden seuraavista alkuaineista: Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca.
- 10 13. Menetelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimootoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, **tunnettu** siitä, että puhdistettavat pakokaasut johdetaan jonkin patenttivaatimuksen 1-12 mukaisen järjestelmän läpi.
14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käytetään jaksoittain laihaa seosta ja rikasta seosta, jolloin laiha-rikasvaiheiden keston suhde
15 on yli 3, edullisesti yli 10.
15. Patenttivaatimuksen 13 tai 14 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käytetään nitraattien, sulfaattien ja partikkeleiden regenerointiin kestoiltaan erilaisia rikastuksia, jolloin edullisesti käytetään sulfaattien ja partikkeleiden regenerointiin pidempää aikaa kuin nitraattien regenerointiin.
- 20 16. Menetelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- ja bensiinimootoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, **tunnettu** siitä, että puhdistettavat pakokaasut johdetaan NO_x -adsorptiokatalyytin läpi, jossa sulfaattien regenerointi saadaan aikaan käyttämällä laiha-rikasseosta, jossa laiha-rikasvaiheiden keston suhde on yli 3, edullisesti yli 10.
- 25 17. Menetelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- ja bensiinimootoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, **tunnettu** siitä, että puhdistettavat pakokaasut johdetaan NO_x -adsorptiokatalyytin läpi, jossa nitraattien, sulfaattien ja partikkeleiden regenerointi saadaan aikaan säätämällä ajoittain moottorin seossuhde laihaasta lähemmäksi stökiometristä suhdetta, jolloin λ -arvo edullisesti on pienempi kuin 1,2
30 ja edullisemmin pienempi kuin 1,15.
18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että moottoriin tai pakoputkistoon ennen NO_x -adsorptiokatalyyttiä injektoidaan polttoainetta, jolloin

seossuhde saadaan olennaisesti stökiometriseksi tai rikkaaksi λ -arvon ollessa pienempi kuin 1,1, edullisesti 1, tai pienempi kuin 1 ja edullisemmin välillä 0,97-1,00.

(57) Tiivistelmä

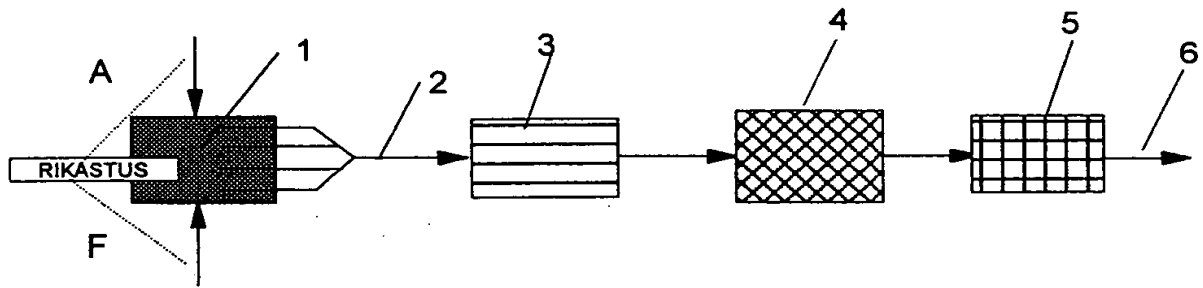
Keksintö koskee erityisesti järjestelmää keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, joka järjestelmä sisältää kolme toiminnallista yksikköä, jotka ovat hapetuskatalyytti (3), partikkelierotin (4) ja NO_x-adsorptiokatalyytti (5), ja jolla järjestelmällä vähennetään pakokaasun sisältämiä hiilivetyjä, hiilimonoksidia, typen oksideja ja partikkeleita. Keksintö koskee myös menetelmiä pakokaasujen puhdistamiseksi.

LY

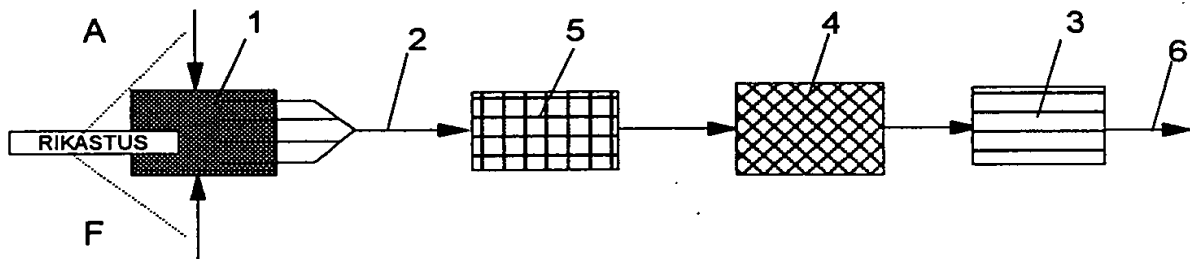
(57) Sammandrag

Uppfinningen avser speciellt ett system för rening av avgaser från diesel- eller bensinmotorer, vilka avgaser i genomsnitt innehåller ett överskott av syre, vilket system innehåller tre funktionella enheter, vilka utgöres av en oxidationskatalysator (3), en partikelavskiljare (4) och en NO_x-adsorptionskatalysator (5) och med vars hjälp man minskar i avgasen ingående kolväten, kolmonoxid, kväveoxider och partiklar. Uppfinningen avser även förfaranden för rening av avgaser.

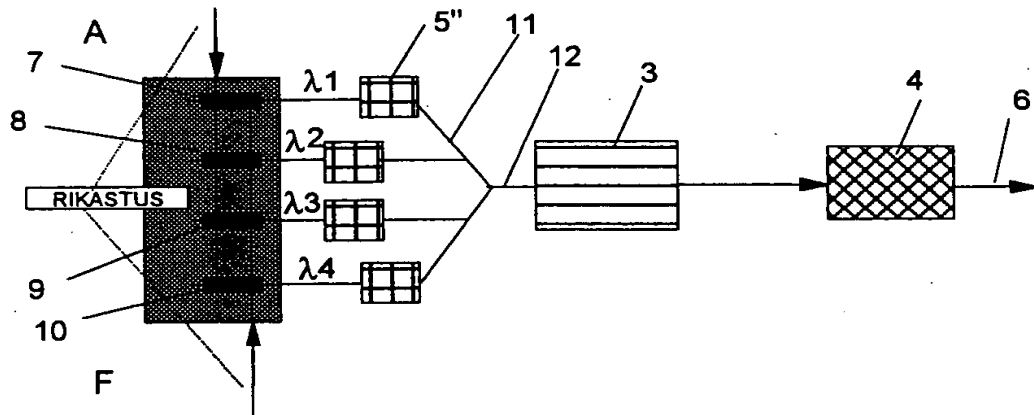
Kuva 1



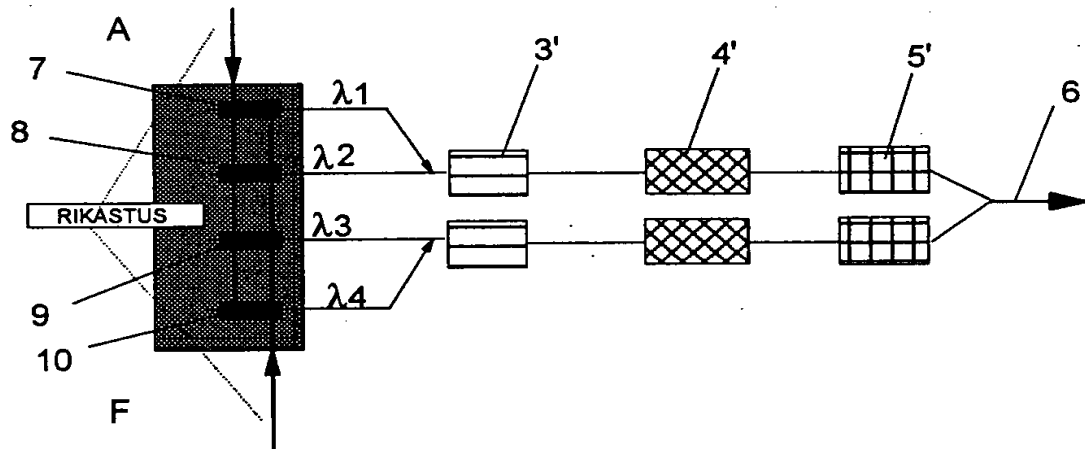
Kuva 1



Kuva 2

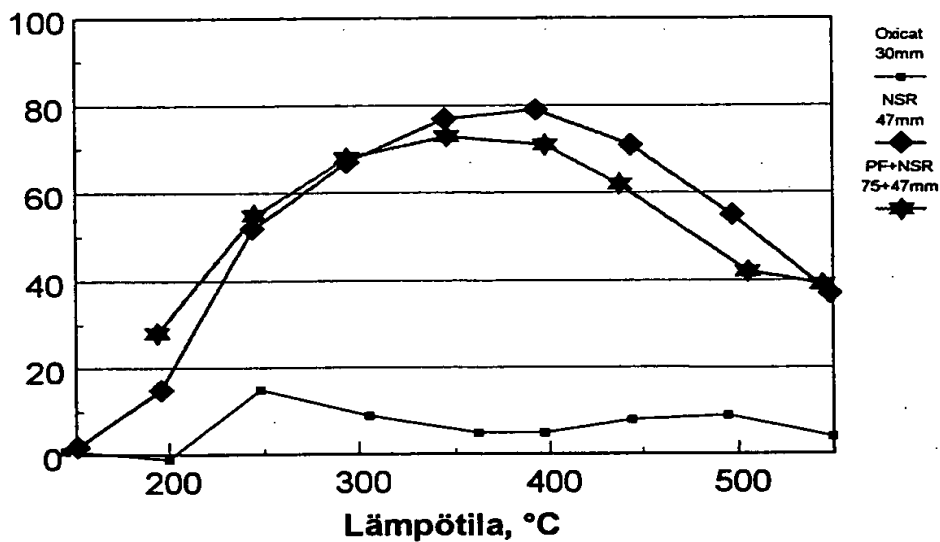


Kuva 3



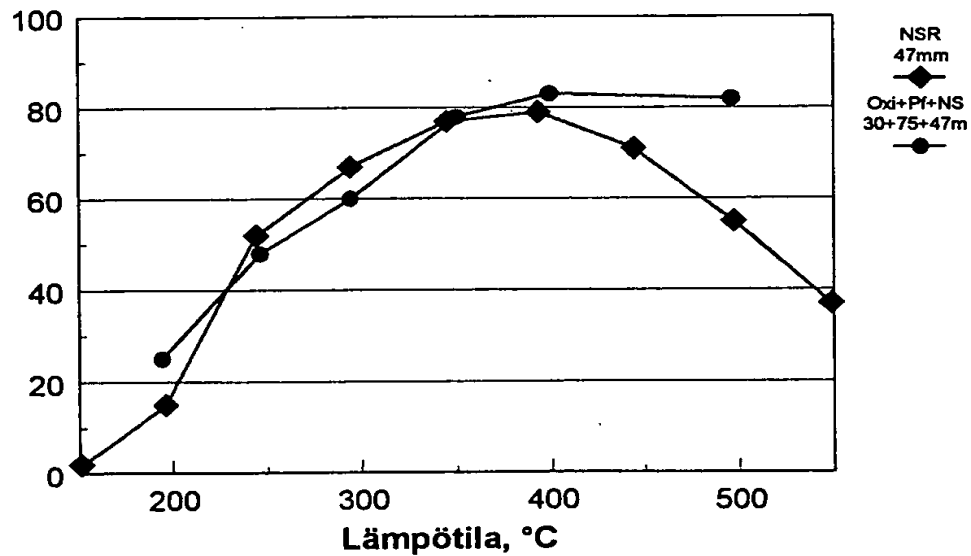
Kuva 4

NO_x:n keskimääräinen konversio, %

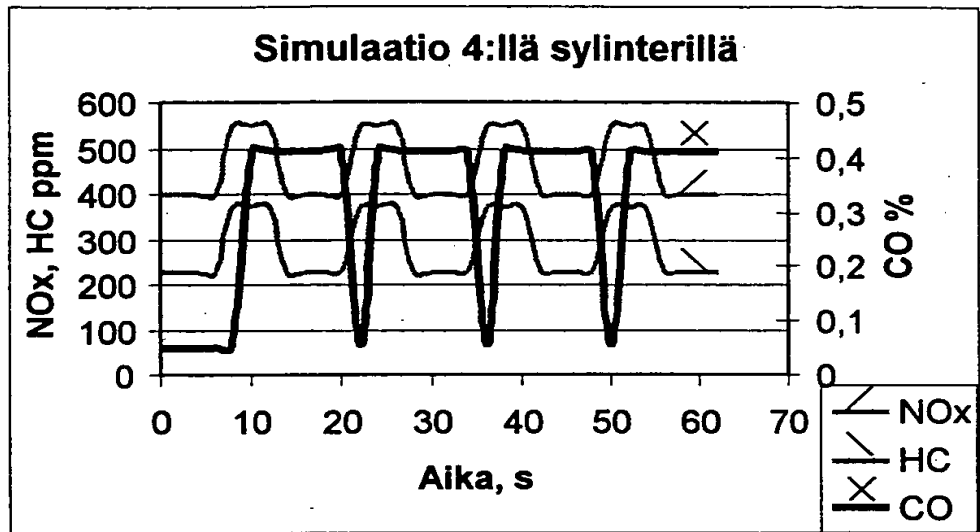


Kuva 5

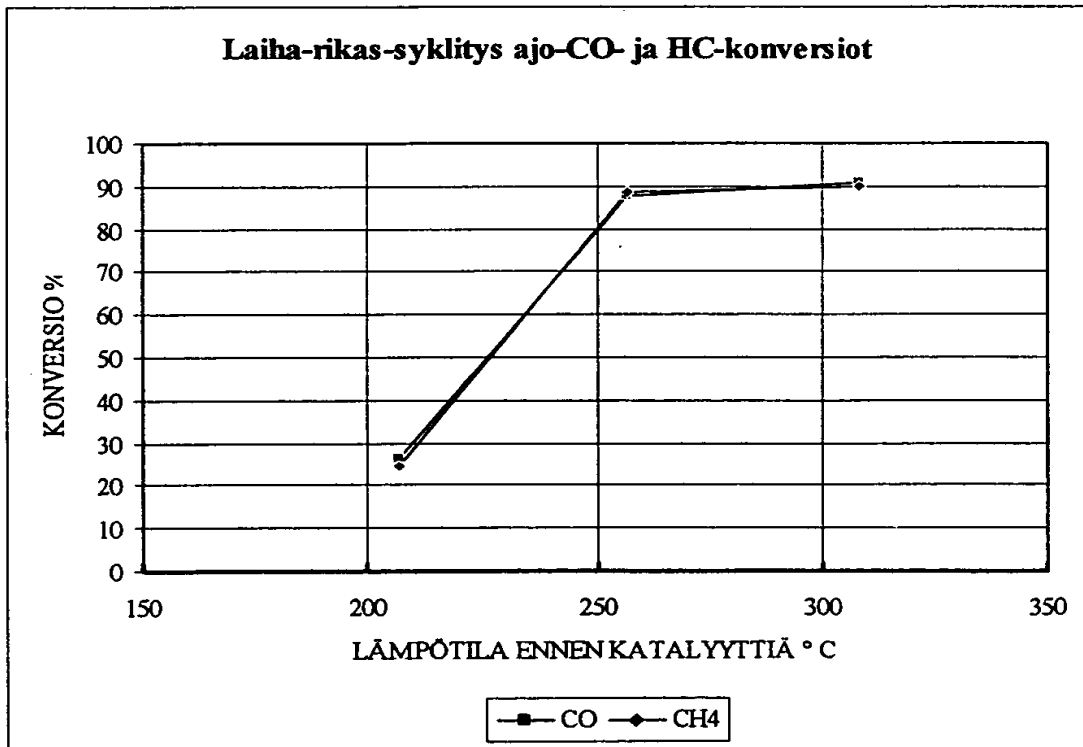
NO_x:n keskimääräinen konversio, %



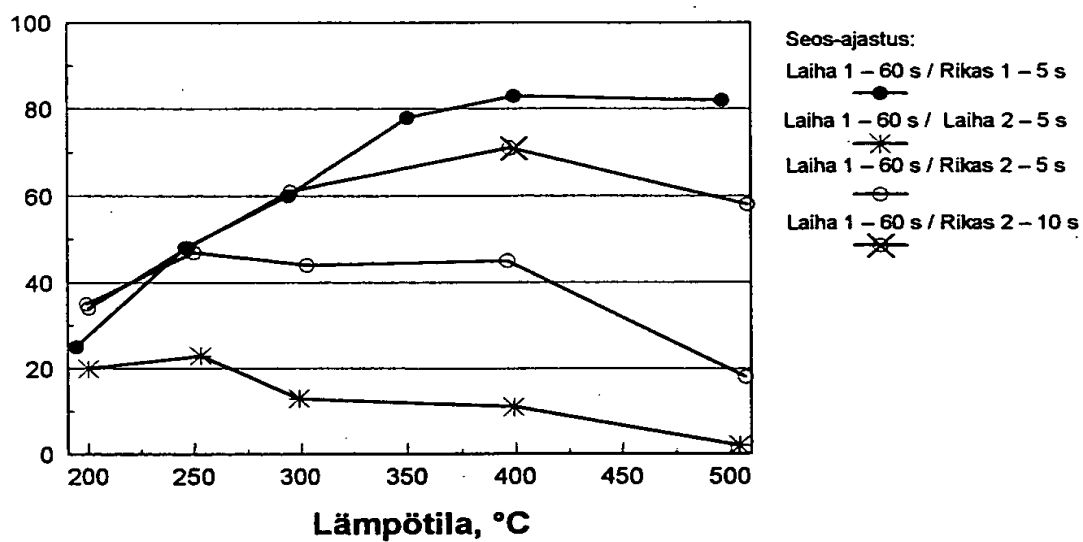
Kuva 6



Kuva 7



Kuva 8

NO_x:n k skimääräinen konversio, %

Kuva 9